

Metallkomplexe

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Materialien und Materialmischungen, deren Verwendung in organischen elektronischen Bauteilen wie Elektrolumineszenzelementen und darauf basierende Displays.

10 In einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, ist der Einsatz organischer Halbleiter als funktionelle Materialien seit geraumer Zeit Realität bzw. wird in naher Zukunft erwartet. So finden schon seit etlichen Jahren lichtsensitive organische Materialien (z. B. Phthalocyanine) sowie organische Ladungstransportmaterialien (i. d. R. Lochtransporter auf Triarylaminbasis) Verwendung in Kopiergeräten. Der 15 Einsatz spezieller halbleitender organischer Verbindungen, die zum Teil auch zur Emission von Licht im sichtbaren Spektralbereich befähigt sind, steht gerade am Anfang der Markteinführung, zum Beispiel in organischen Elektroluminesenzvorrichtungen. Deren Einzelbauteile, die organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), besitzen ein sehr breites Anwendungsspektrum 20 als:

1. weiße oder farbige Hinterleuchtungen für monochrome oder mehrfarbige Anzeigeelemente (z. B. Taschenrechner, Mobiltelefone, etc.),
2. großflächige Anzeigen (z. B. Verkehrsschilder, Plakate, etc.),
3. Beleuchtungselemente in allen Farben und Formen,
4. monochrome oder vollfarbige Passiv-Matrix-Displays für tragbare Anwendungen (z. B. Mobiltelefone, PDAs, Camcorder, etc.),
5. vollfarbige großflächige hochauflöste Aktiv-Matrix-Displays für verschiedenste Anwendungen (z. B. Mobiltelefone, PDAs, Laptops, Fernseher, etc.).

25 Bei diesen Anwendungen ist die Entwicklung teilweise bereits sehr weit fortgeschritten. So ist für einfache OLEDs enthaltende Vorrichtungen die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios der Firma Pioneer oder eine 30 Digitalkamera der Firma Kodak mit "Organischem Display" belegen; dennoch besteht immer noch großer Bedarf an technischen Verbesserungen.

35 Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6]. Aus quantenmechanischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Quanten-, Energie- und

Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplettemission = Phosphoreszenz gegenüber Singlettemission = Fluoreszenz) auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe thermische Stabilität und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

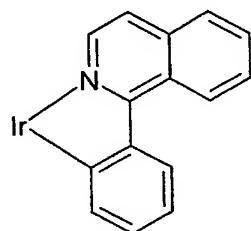
Der allgemeine Aufbau von organischen Elektroluminesenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Üblicherweise besteht eine organische Elektroluminesenzvorrichtung aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlichen Druckmethoden aufeinander aufgebracht werden. Diese Schichten sind im einzelnen:

1. Eine Trägerplatte = Substrat (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie).
2. Eine transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO).
3. Eine Lochinjektions-Schicht (Hole Injection Layer = HIL): z. B. auf der Basis von Kupfer-phthalocyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin (PANI) oder Polythiophen-Derivaten (wie PEDOT).
4. Eine oder mehrere Lochtransport-Schichten (Hole Transport Layer = HTL): üblicherweise auf der Basis von Triarylamin-Derivaten, z. B. 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin (NPB) als zweite Lochtransportschicht.
5. Eine oder mehrere Emissions-Schichten (Emission Layer = EML): diese Schicht (bzw. Schichten) kann teilweise mit den Schichten 4 bis 8 zusammenfallen, besteht aber üblicherweise aus mit Phosphoreszenzfarbstoffen, z. B. Tris-(2-phenylpyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{PPy})_3$) oder Tris-(2-benzothienylpyridyl)-iridium ($\text{Ir}(\text{BTP})_3$), dotierten Matrixmaterialien, wie 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP); die Emissions-Schicht kann aber auch aus Polymeren, Mischungen von Polymeren, Mischungen von Polymeren und niedermolekularen Verbindungen oder Mischungen verschiedener niedermolekularer Verbindungen bestehen.
6. Eine Lochblockier-Schicht (Hole-Blocking-Layer = HBL): diese Schicht kann teilweise mit den Schichten 7 und 8 zusammenfallen; sie besteht üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-chinolinolato)-4-(phenylphenolato)-aluminium(III) (BAIq).
7. Eine Elektronentransport-Schicht (Electron Transport Layer = ETL): üblicherweise auf Basis von Aluminium-tris-8-hydroxychinolinat (AlQ_3).

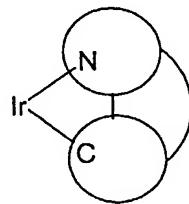
8. Eine Elektroneninjektions-Schicht (Electron Injection Layer = EIL): eine dünne Schicht bestehend aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF.
9. Eine Kathode: hier werden in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metallegierungen mit niedriger Austrittsarbeit verwendet, z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In oder Mg/Ag.

Allerdings gibt es bei OLEDs, die Triplettemission zeigen, immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen. Dies gilt insbesondere auch für den Triplettemitter selbst.

In der Literatur wurden in jüngster Zeit Emitter auf der Basis von Metallkomplexen beschrieben (z. B. US 2003/0068526, WO 2003/000661, EP 1211257), die an Iridium koordinierte 1-Phenylisochinolin-Liganden als Teilstrukturen gemäß Formel A und Formel B enthalten. Dabei unterscheiden sich die gezeigten Teilstrukturen durch die Abwesenheit (Formel A) bzw. Anwesenheit (Formel B) einer Brücke zwischen dem Phenyl- und dem Isochinolin-Ring. Die Brücke enthält dabei 2 - 20 Alkylbrückenkohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch Heteroatome ersetzt sein können.



Formel A



Formel B

= Brücke enthaltend
2 - 20 Alkyl-C-Atome

Verbindungen diesen Typs weisen in der Praxis einige Schwachpunkte auf, welche den technischen Einsatz dieser Verbindungen als unwahrscheinlich erscheinen lassen:

1. Sie besitzen häufig nur eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was eine effiziente Reinigung durch Umkristallisation oder Chromatographie stark erschwert oder gar verhindert. Dies gilt insbesondere für die Reinigung größerer Mengen, wie sie in der Displayfertigung benötigt werden.
2. Sie sind - vor allem in Lösung - sehr oxidationsempfindlich. Gegebenenfalls muß die Reinigung, die Lagerung, der Transport und die Verarbeitung dieser Verbindungen unter Inertgas erfolgen.
3. Ein weiterer entscheidender Mangel ist die geringe thermische Stabilität der oben beschriebenen Verbindungen. So kann zum Beispiel der homoleptische

Komplex *fac*-Tris(1-phenyl-isochinolin-C²,N)iridium(III) - in der einschlägigen Literatur allgemein Ir(piq)₃ genannt - nicht unzersetzt sublimiert werden. Selbst unter typischen Hochvakuumbedingungen ($p < 10^{-7}$ mbar) beobachtet man eine erhebliche Zersetzung dieser Verbindung, wobei neben einer iridiumhaltigen Asche, die ca. 30 Gew.% der eingesetzten Menge an *fac*-Tris(1-phenyl-isochinolin-C²,N)iridium(III) ausmacht, die Freisetzung von 1-Phenylisochinolin, neben anderen niedermolekularen Verbindungen, nachgewiesen werden kann. Diese thermische Zersetzung führt zu einer wenig reproduzierbaren Device-Charakteristik, wobei die Lebensdauer besonders negativ betroffen wird.

5

10

Überraschend wurde nun gefunden, daß Verbindungen, die eine Verknüpfung des Phenylrings mit dem Isochinolinring über eine einatomige Brücke aufweisen, ausgezeichnete Eigenschaften als Triplettemitter in OLEDs besitzen.

15

1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, was ihre Reinigung durch gängige Verfahren wie Umkristallisation oder Chromatographie erheblich erleichtert. Damit sind die Verbindungen auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken erheblich erleichtert wird.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch eine verbesserte Oxidationsstabilität aus, was sich positiv auf die Reinigung und generell auf die Handhabung dieser Verbindungen auswirkt. Zusätzlich kann dies bei Verwendung in entsprechenden erfindungsgemäßen Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer führen.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich auch durch eine hohe Temperaturstabilität aus, so daß sie in der Regel im Hochvakuum unzersetzt verdampft werden können. Diese Eigenschaft ist eine Grundvoraussetzung zur reproduzierbaren Darstellung von OLEDs und wirkt sich insbesondere positiv auf die operative Lebensdauer aus. Weiterhin ist so die ressourcenschonende Nutzung von Verbindungen dieser seltenen Metalle möglich.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut reproduzierbar in verlässlicher, hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf. Ein industrieller Prozeß zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektroluminesenzvorrichtungen ist daher wesentlich effizienter.

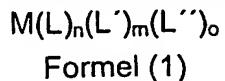
20

25

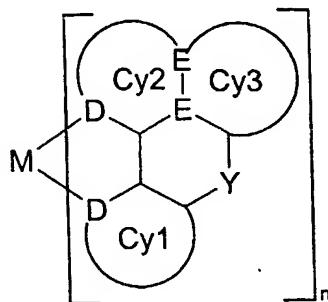
30

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (1)



5 enthaltend eine Teilstruktur $\text{M}(\text{L})_n$ der Formel (2),



Formel (2)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetallion;
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{NR}^1$,
10 $\text{C}=\text{CR}_2$, SiR^1_2 , NR^1 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , P(O)R^1 , P(S)R^1 , P(Se)R^1 ,
 As(O)R^1 , As(S)R^1 , As(Se)R^1 , Sb(O)R^1 , Sb(S)R^1 , Sb(Se)R^1 , Bi(O)R^1 , Bi(S)R^1 ,
 Bi(Se)R^1 , O, S, Se, Te, SO, SeO , TeO , SO_2 , SeO_2 , TeO_2 oder eine
Einfachbindung;
- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Kohlenstoffatom oder ein
15 Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an das Metall
koordiniert, mit der Maßgabe, daß ein D pro Ligand ein Kohlenstoffatom ist
und das andere ein Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar;
- E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe,
daß mindestens ein Symbol E für C steht;
- Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter
20 oder aromatischer Homo- oder Heterocyclylus, der über ein Atom D an das
Metall M gebunden ist und der weiterhin eine Einfachbindung zum Teilcyclus
Cy2 und eine Einfachbindung zur Gruppe Y aufweist;
- Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter
25 oder aromatischer Homo- oder Heteroteilcyclus, der über ein Atom D an das
Metall M gebunden ist und der weiterhin eine Einfachbindung zum Cyclus
Cy1 und eine gemeinsame Kante mit dem Teilcyclus Cy3 aufweist;

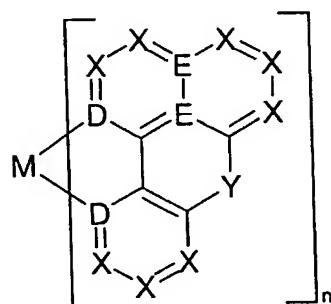
Cy3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Homo- oder Heteroteilcyclus, der eine Einfachbindung zur Gruppe Y und eine gemeinsame Kante mit dem Teilcyclus Cy2 aufweist;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

dabei sind die Liganden L' und L" in Formel (1) monoanionische, zweizähnig chelatisierende Liganden und m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2.

Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), enthaltend eine Teilstruktur M(L)_n gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

wobei Y, R¹, L', L" und n dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

M ist Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt oder Au;

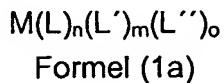
D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Kohlenstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom, mit der Maßgabe, daß ein D für ein Kohlenstoffatom steht und das andere D für ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P; oder eine oder mehrere Einheiten X-X (also zwei benachbarte X) steht für NR, S oder O; oder eine Einheit X-X (also zwei benachbarte X) in den kondensierten Teilcyclen Cy2 und Cy3 steht für CR, N oder P, falls eines der Symbole E für N steht;

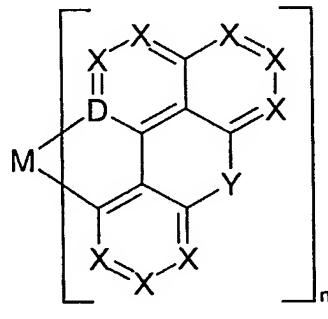
E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe, daß mindestens ein Symbol E für C steht und weiterhin mit der Maßgabe, daß genau eine Einheit X-X (also zwei benachbarte X) in den kondensierten Teilcyclen Cy2 oder Cy3 gleich CR, N oder P ist, falls ein Symbol E für N steht;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Hetraryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen, wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können.

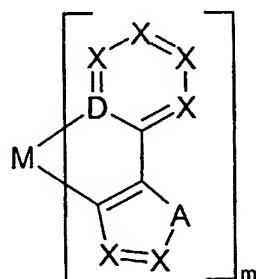
Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel (1a),



enthaltend mindestens eine Teilstruktur M(L)_n der Formel (2b), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur M(L')_m der Formel (3), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (3)

wobei M, X, Y, R, R¹, L", n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und die weiteren Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;
A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CR=CR-, -N=CR-, -P=CR-,
-N=N-, -P=N-, NR, PR, O, S, Se;

5

Erfindungsgemäße monoanionische, zweizähnige Liganden L" sind 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylacetone,
10 1,5-Diphenylacetylaceton, Bis(1,1,1-trifluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, N,N-Dimethylglycin, Alanin, N,N-Dimethylalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Borate Stickstoff-haltiger Heterocyclen, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat und Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol M = Rh, Ir, Pd oder Pt gilt, besonders bevorzugt M = Ir oder Pt.

20

Bevorzugt sind ebenfalls die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol n = 2 oder 3 gilt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen für das Symbol m = o = 0 gilt. Dabei gilt insbesondere, daß n = 2 und m = o = 0 für Palladium- und Platin-Komplexe und n = 3 und m = o = 0 für Rhodium- und Iridium-Komplexe bevorzugt ist.

25

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol D = N gilt.

30

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol X = CR gilt.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol Y = CR₂, C=O, C=CR₂, NR¹, PR¹, P(O)R¹, O, S, SO, SO₂ oder eine Einfachbindung darstellt. Besonders bevorzugt steht das Symbol Y für CR₂.

35

Ebenfalls bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) bzw. Formel (1a), bei denen für das Symbol R gilt:

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können.

Auch wenn dies aus dem oben gesagten bereits hervorgeht, sei an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß für den Fall Y = CR₂ die beiden Substituenten R ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- bzw. polycyclisches Ringsystem aufspannen können. In diesem Fall wird das verbrückende C-Atom zum Spiro-C-Atom, das zwei Ringsysteme orthogonal miteinander verknüpft.

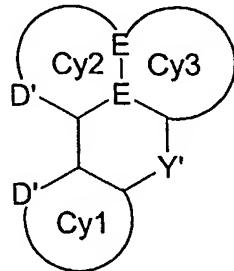
Dem oben gesagten entsprechend, sind ebenfalls bevorzugt Verbindungen gemäß Formel (1), enthaltend mindestens eine Teilstruktur M(L)_n der Formel (2), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Spiro-C-Atom ist.

Aus den Strukturen für die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) geht hervor, daß die Teilstruktur M(L)_n der Formel (2) planar gebaut ist, wobei die verbrückende Gruppe Y diese Planarität zwangsläufig, durch die starre Verknüpfung des Cyclus 1 mit den beiden kondensierten Teilcyclen Cy2/Cy3 (bzw. des Aryl- mit dem Isochinolinring), erzeugt. Diese Eigenschaft der erfindungsgemäßen Verbindungen steht im Kontrast zur Nichtplanarität der bisher in der Literatur beschriebenen Systeme gemäß Formel A und B. Hier verhindern entweder, wie bei den Verbindungen gemäß Formel A, die Wasserstoffatome an den Positionen 6 am Phenylring und 8 am Isochinolinring oder, wie bei Verbindungen gemäß Formel B, die Brücke, enthaltend 2 - 20 Alkylbrückenkohlenstoffatome, die Einebnung der verknüpften Arylteilringsysteme. Dieser fundamentale strukturelle Unterschied der oben genannten Substanzklassen zu den erfindungsgemäßen Verbindungen hat weitreichende Folgen für die Quanteneffizienz der Lumineszenz.

Entsprechend dem in der optischen Spektroskopie von anellierten und kondensierten heteroaromatischen Systemen generell beobachteten Trend (N. Turro, University Science Books, 55D Gate Five Road, Sausalito, CA 94965, ISBN 0-935702-71-7), besitzen auch hier die steiferen, planaren Systeme die größeren Lumineszenzquantenausbeuten im Vergleich zu den flexibleren, nicht

planaren Systemen gemäß Formel A und B. Größere Lumineszenzquantenausbeuten führen, wie zu erwarten, in der OLED zu deutlich verbesserten Effizienzen der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1).

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin die Verbindungen gemäß Formel (4)

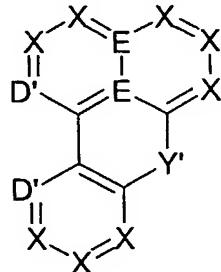


Formel (4)

wobei die Symbole E, Cy1, Cy2 und Cy3 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

10 Y' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $C=NR^1$, $C=CR_2$, SiR_2^1 ,
 PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(O)R^1$, $P(S)R^1$, $P(Se)R^1$, $As(O)R^1$, $As(S)R^1$, $As(Se)R^1$,
 $Sb(O)R^1$, $Sb(S)R^1$, $Sb(Se)R^1$, $Bi(O)R^1$, $Bi(S)R^1$, $Bi(Se)R^1$, Se, SO, SeO, TeO,
 SO_2 , SeO_2 , TeO_2 ;
15 D' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C-H, N oder P, mit der Maßgabe, daß ein Symbol D' für C-H steht und das andere Symbol D' für N oder P steht.

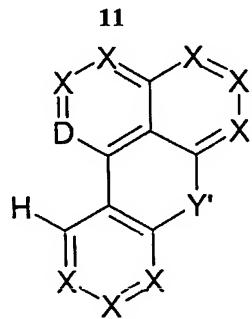
Bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (4a),



Formel (4a)

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben für Formel (2a) und für Formel (4) beschrieben.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen gemäß Formel (4b),



Formel (4b)

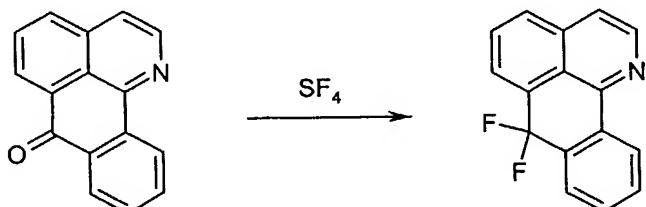
wobei D für N oder P steht und die weiteren Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie oben für Formel (2b) und (4a) beschrieben.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der Verbindungen gemäß Formel (4) bzw. (4a) bzw. (4b) sind analog den oben gemachten Ausführungen für die Teilstrukturen gemäß Formel (2) bzw. (2a) bzw. (2b).

10 Diese Verbindungen stellen die Liganden L zu den oben genannten Verbindungen gemäß Formel (1) dar und sind somit nützliche Zwischenprodukte zur Synthese dieser Verbindungen.

15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (4) bzw. (4a) bzw. (4b) können nach gängigen organisch chemischen Verfahren dargestellt werden, was im folgenden exemplarisch beschrieben sei:

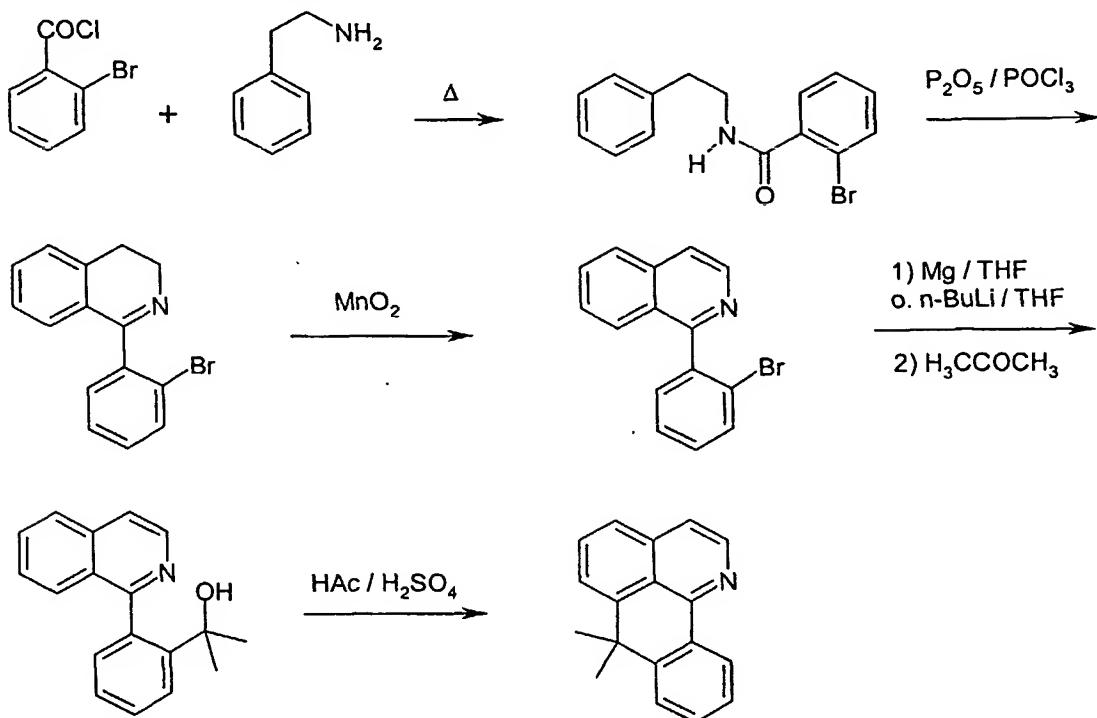
1) 7,7-Difluorbibenzo[de,h]chinolin (s. auch Beispiel 1)



20 Die direkte Fluorierung von Azabenzanthron und analogen 7H-Dibenzo[de,h]chinolin-7-onen mit Schwefeltetrafluorid, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Lewissäure, führt glatt und in guten Ausbeuten zu den 7,7-Difluoranaloga.

12

2) 7,7-Dimethyldibenzo[de,h]isochinolin (s. auch Beispiel 2)



Auf dem oben gezeigten Weg sind symmetrisch 7,7-disubstituierte 7H-Dibenzo[de,h]chinoline in guten Ausbeuten zugänglich. Analog können durch Ersatz von Aceton in Schritt 4 durch andere Ketone leicht weitere Derivate erhalten werden. So führt die Verwendung des Ketons Pentan-3-on zu einem Ligandensystem, wie in Beispielstruktur 3 gezeigt, die von Benzophenon zu einem Ligandensystem, wie in Beispielstruktur 7 gezeigt. Die Verwendung von cyclischen Ketonen, wie z. B. von Cyclopentanon oder Fluoren, führt zu den Liganden systemen, wie in den Beispielstrukturen 6 und 8 gezeigt, also zu Ligandensystemen mit Spiro-C-Atom. Alternativ lässt sich statt des Ketons auch Chlorameisensäuremethylester einsetzen, der im Folgeschritt mit einem Organolithium-Reagens oder einer Grignard-Verbindung umgesetzt wird. Setzt man anstatt des 2-Brombenzoësäurechlorids andere funktionalisierte 2-Brombenzoësäurechloride ein, so können am Phenylring funktionalisierte 7,7-Dialkyl-7H-dibenzo[de,h]-isochinoline erhalten werden. So führt die Verwendung von 2-Bromnicotinsäurechlorid, 2-Bromisonicotinsäurechlorid, 2-Brom-4-fluorbenzoësäurechlorid, 2-Brom-3,4-dimethylbenzoësäurechlorid, 2-Brom-3-methyl-4-fluorbenzoësäurechlorid, 2-Brom-3-cyano-4-fluorbenzoësäurechlorid zu Liganden systemen, wie sie in den Beispielstrukturen 13, 14, 16, 17, 18 und 19 dargestellt sind.

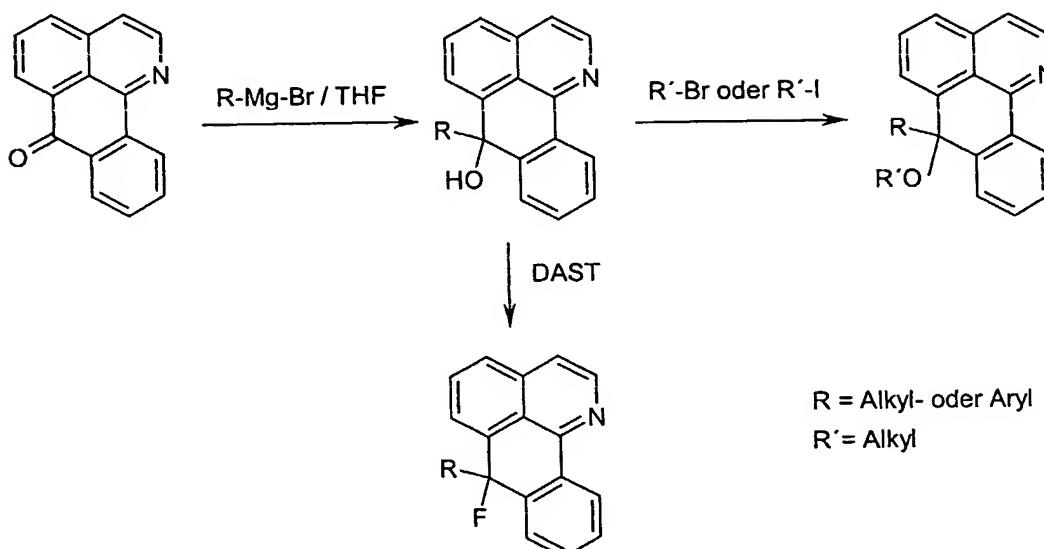
5

10

15

20

**3) 7-Alkyl-/ 7-Aryl-7-alkoxydibenzo[de,h]chinoline
7-Alkyl-/ 7-Aryl-7-fluordibenzo[de,h]chinoline**

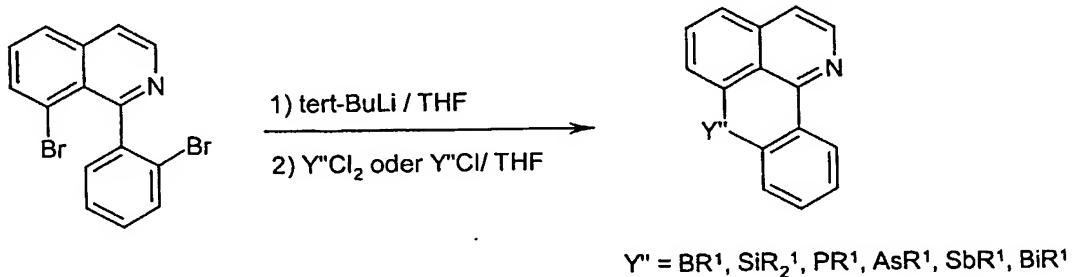


Die in 7-Position unsymmetrisch mit Alkyl bzw. Aryl und Alkoxy bzw. Fluor substituierten Verbindungen gemäß Formel (4a) bzw. (4b) können - wie oben gezeigt - durch konsekutive C-Alkylierung oder C-Arylierung der Carbonylfunktion des Azabenzanthrons mit Hilfe von Grignard- oder Organolithiumreagenzien oder anderen metallorganischen Reagenzien und anschließende Alkylierung oder Fluorierung (beispielsweise mit DAST = Diethylaminoschweifeltrifluorid) der Hydroxylgruppe erhalten werden. Diese Reaktionssequenz führt unter anderem zu Ligandensystemen, wie sie in den Beispielstrukturen 9, 10 und 12 gezeigt sind.

5

10

4) 7,7-Y'dibenzo[de,h]chinoline



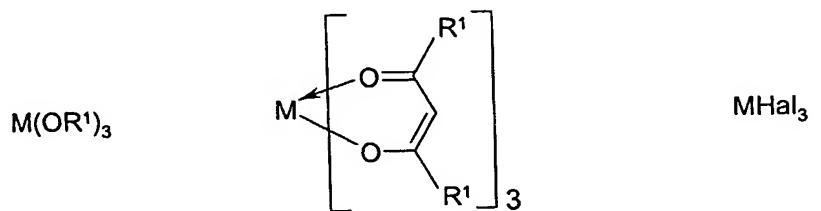
15

Setzt man in der oben beschriebenen Synthesesequenz 2) anstelle von 2-Phenylethylamin das 2-(3-Bromphenyl)ethylamin ein, so erhält man völlig analog das 1-(2-Bromphenyl)-8-bromischinolin, welches nach zweifacher Lithiierung und anschließender Umsetzung mit den Elektrophilen $\text{Y}''\text{Cl}_2$ und $\text{Y}''\text{Cl}$ zu Ligandensystemen, wie in den Beispielstrukturen 25, 26, 30 und 32 gezeigt, führt.

Gegebenenfalls können diese, wie in den Fällen der Beispielstrukturen 30 und 32 durch Oxidation mit Luft oder Wasserstoffperoxid zu Ligandsystemen, wie in den Beispielstrukturen 31 und 33 gezeigt, weiter funktionalisiert werden.

5 Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren darstellbar; es hat sich jedoch das im folgenden beschriebene Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

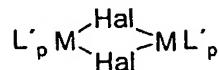
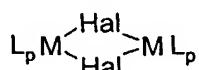
Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur
10 Herstellung der Metallkomplex-Verbindungen durch Umsetzung der Verbindungen gemäß Formel (4), (4a) oder (4b) mit Metallalkoholaten der Formel (5), mit Metallketoketonaten der Formel (6) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formel (7), (8) oder (9),



Formel (5)

Formel (6)

Formel (7)



Formel (8)

Formel (9)

15 wobei die Symbole M und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, p = 1 oder 2 und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

Gegebenenfalls können auch bevorzugt Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat-
20 und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen, verwendet werden. Diese Verbindungen können auch geladen sein. Entsprechende Iridiumverbindungen, die als Edukte besonders geeignet sind, wurden in DE 10314102.2 offenbart.

25 Die Synthese der Komplexe wird bevorzugt so durchgeführt, wie in WO 02/060910 und in DE 10314102.2 beschrieben.

Dabei fällt auf, daß sich die erfindungsgemäßen Metallkomplexe unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen deutlich schneller bilden als die Metallkomplexe

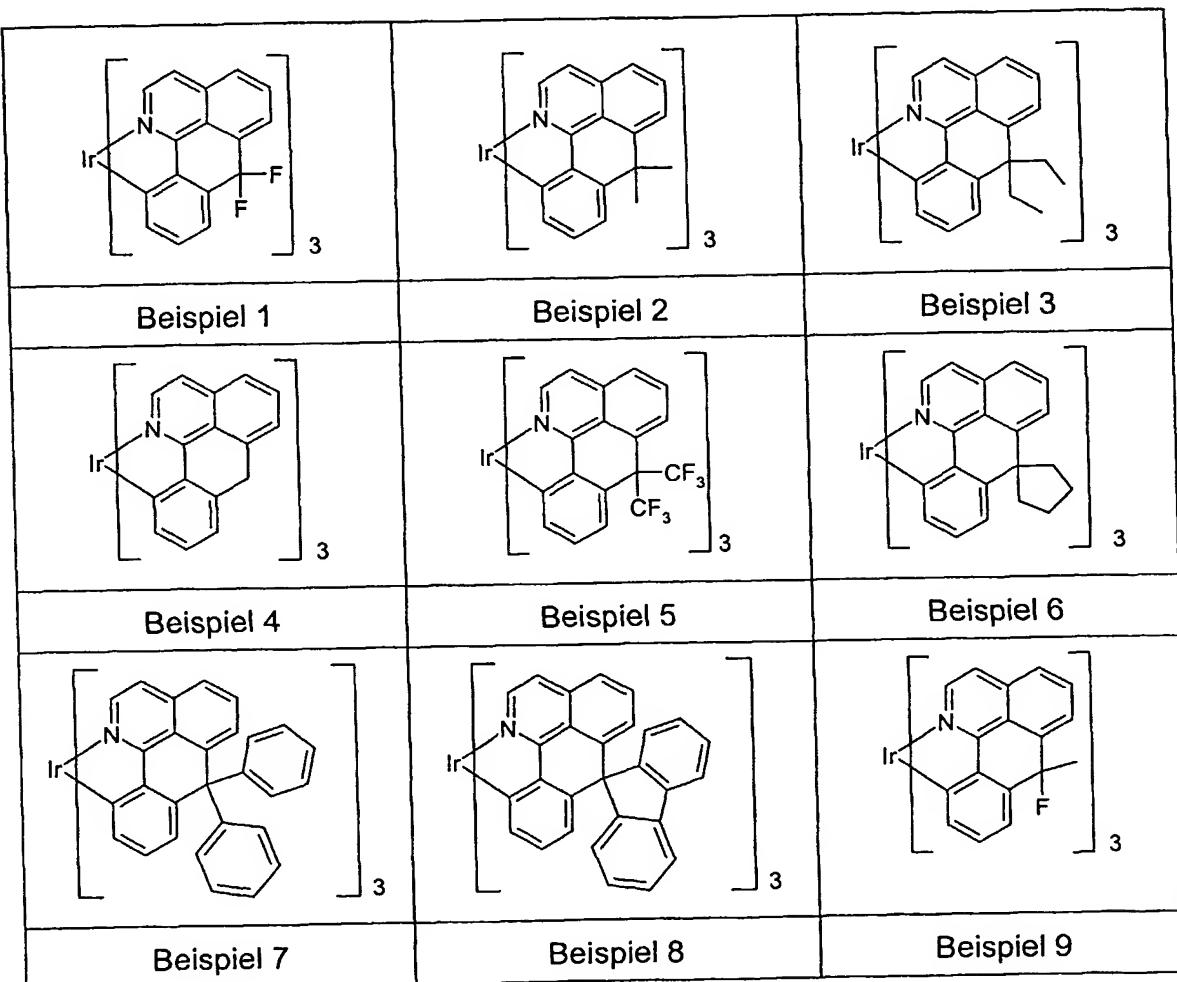
gemäß dem Stand der Technik. Deshalb liegt im erfindungsgemäßen Verfahren die Reaktionszeit, abweichend von den oben genannten Verfahren gemäß dem Stand der Technik, bevorzugt im Bereich von 1 bis 60 h, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 h.

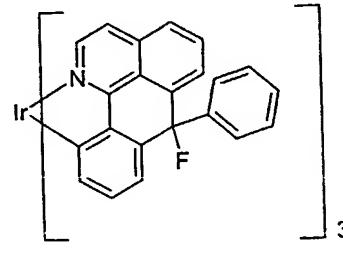
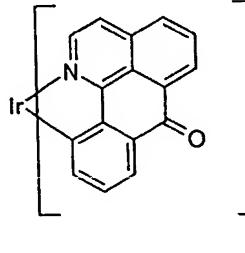
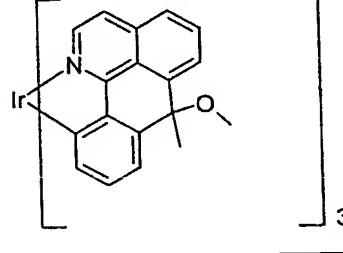
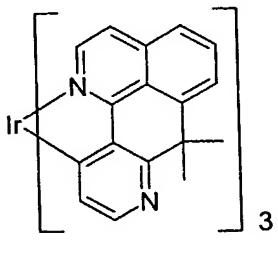
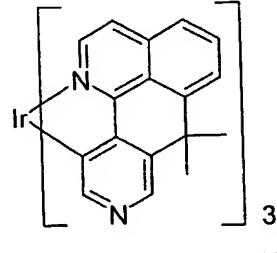
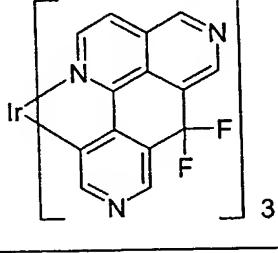
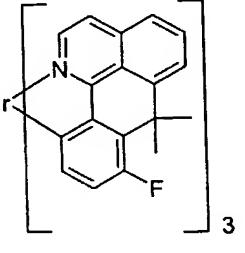
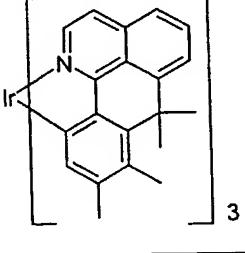
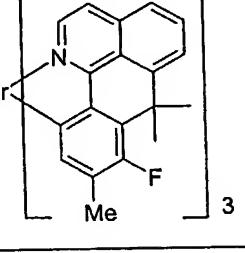
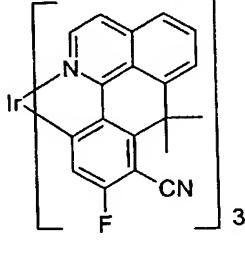
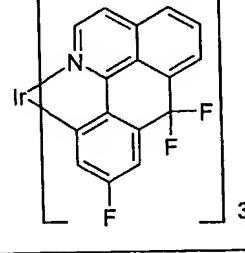
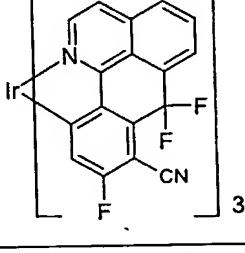
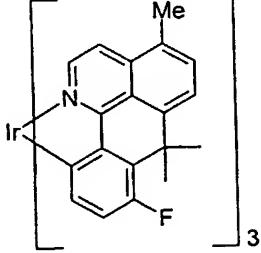
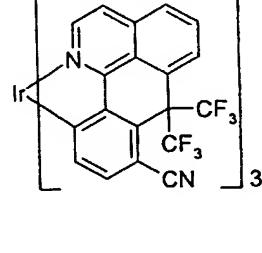
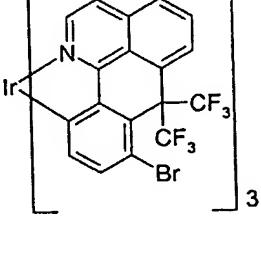
5

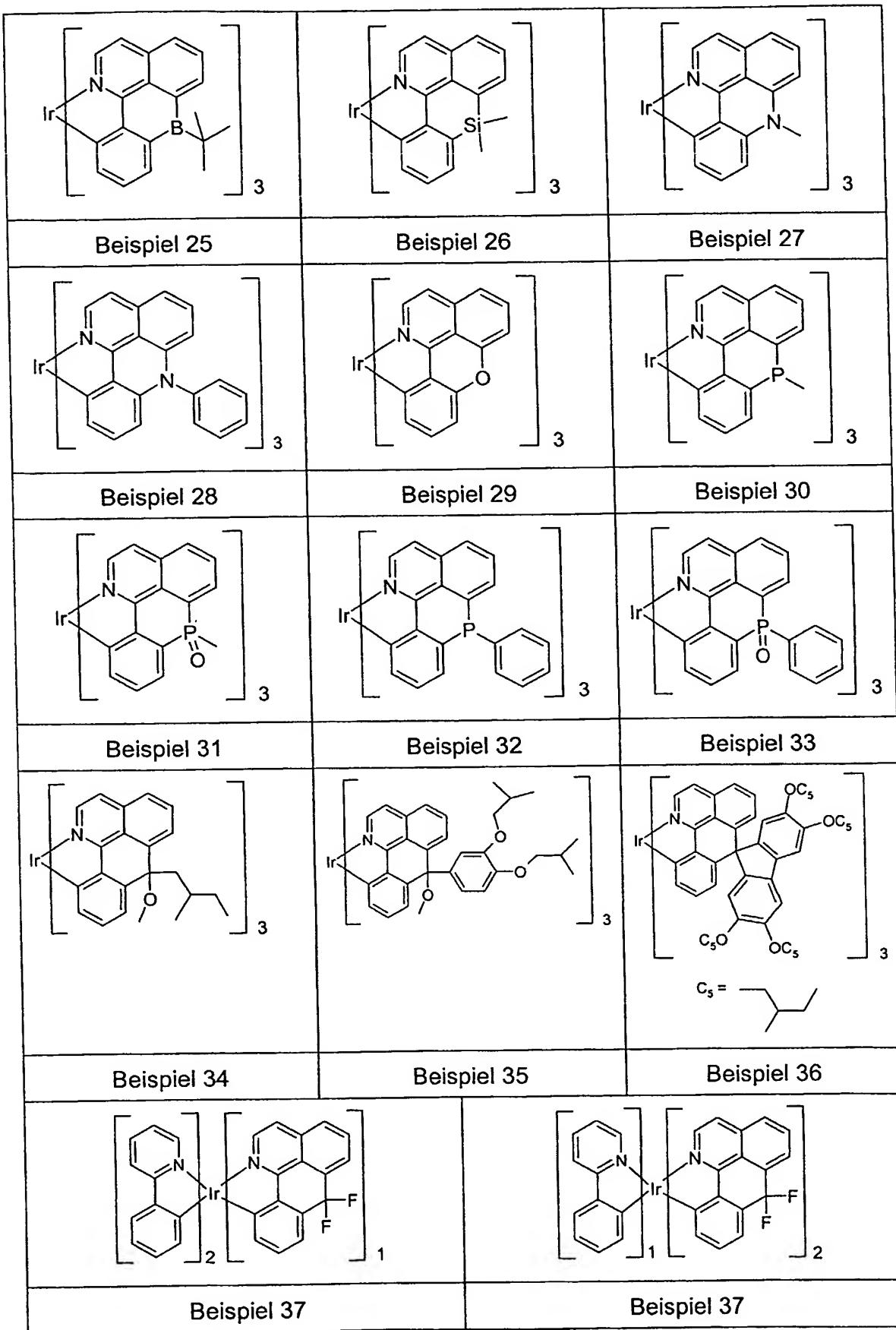
Durch dieses Verfahren lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) in hoher Reinheit, bevorzugt mehr als 99 % (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC) erhalten.

10

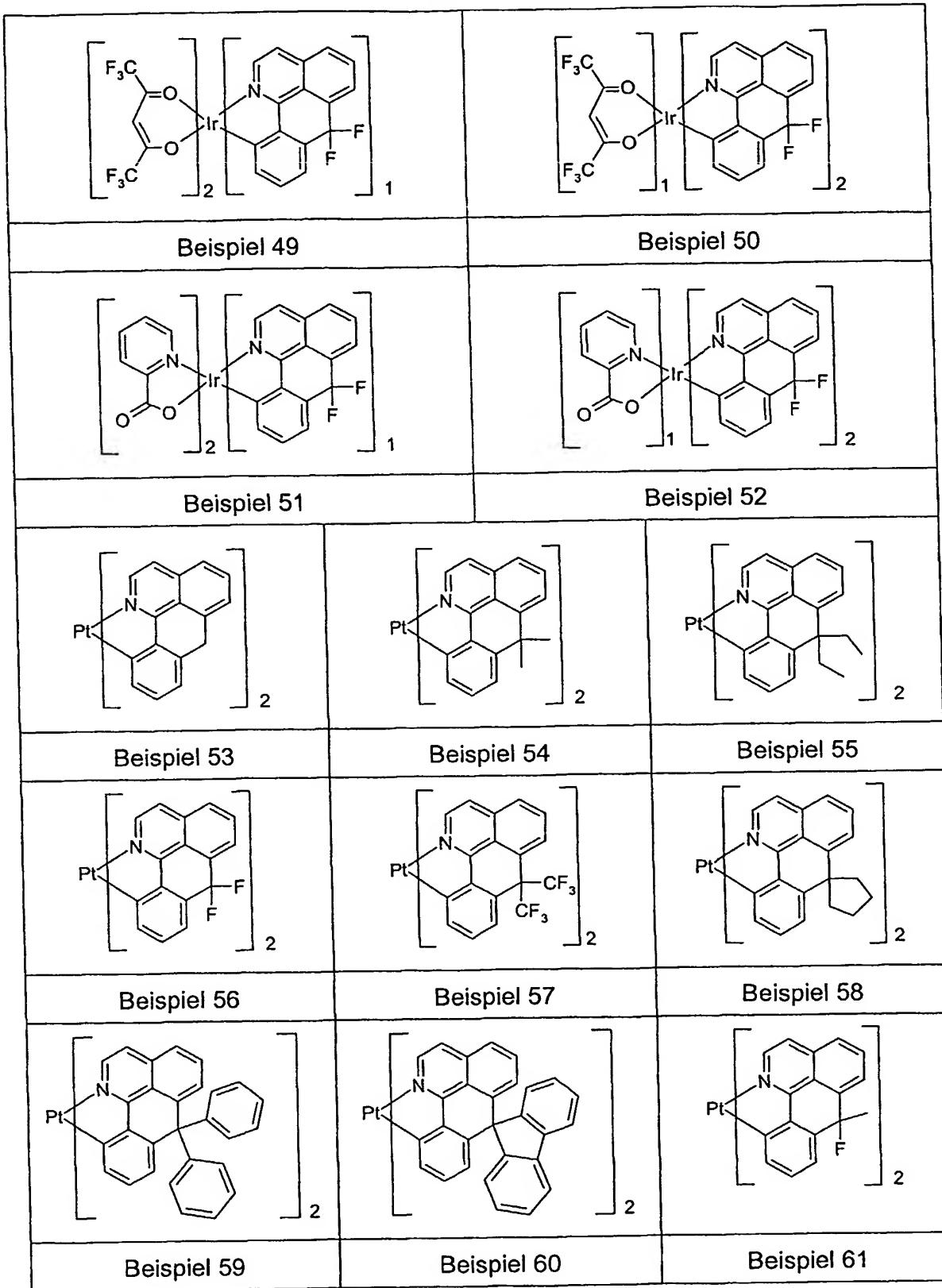
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispielstrukturen 1 bis 95 für die Verbindungen gemäß Formel (1) herstellen.

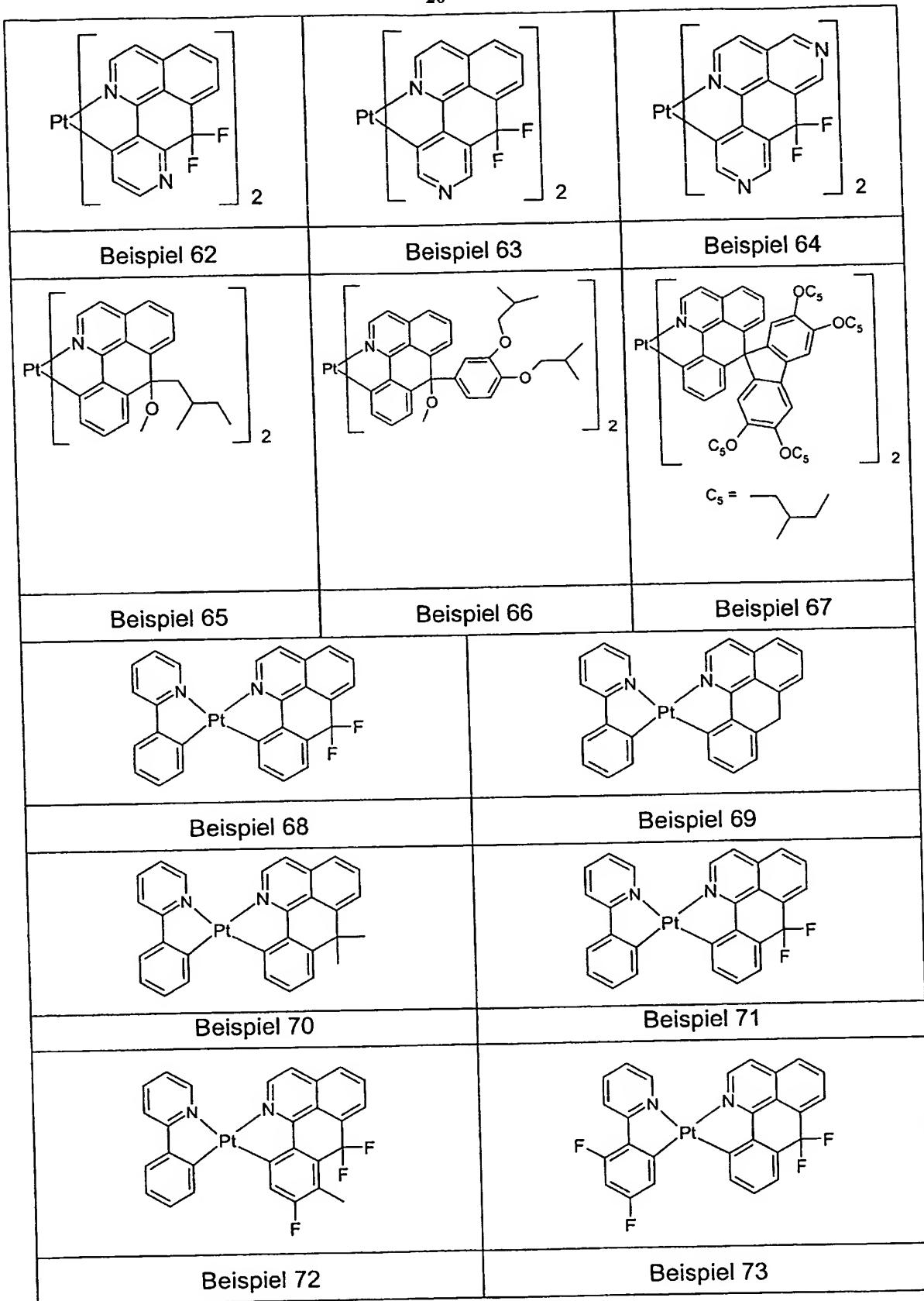


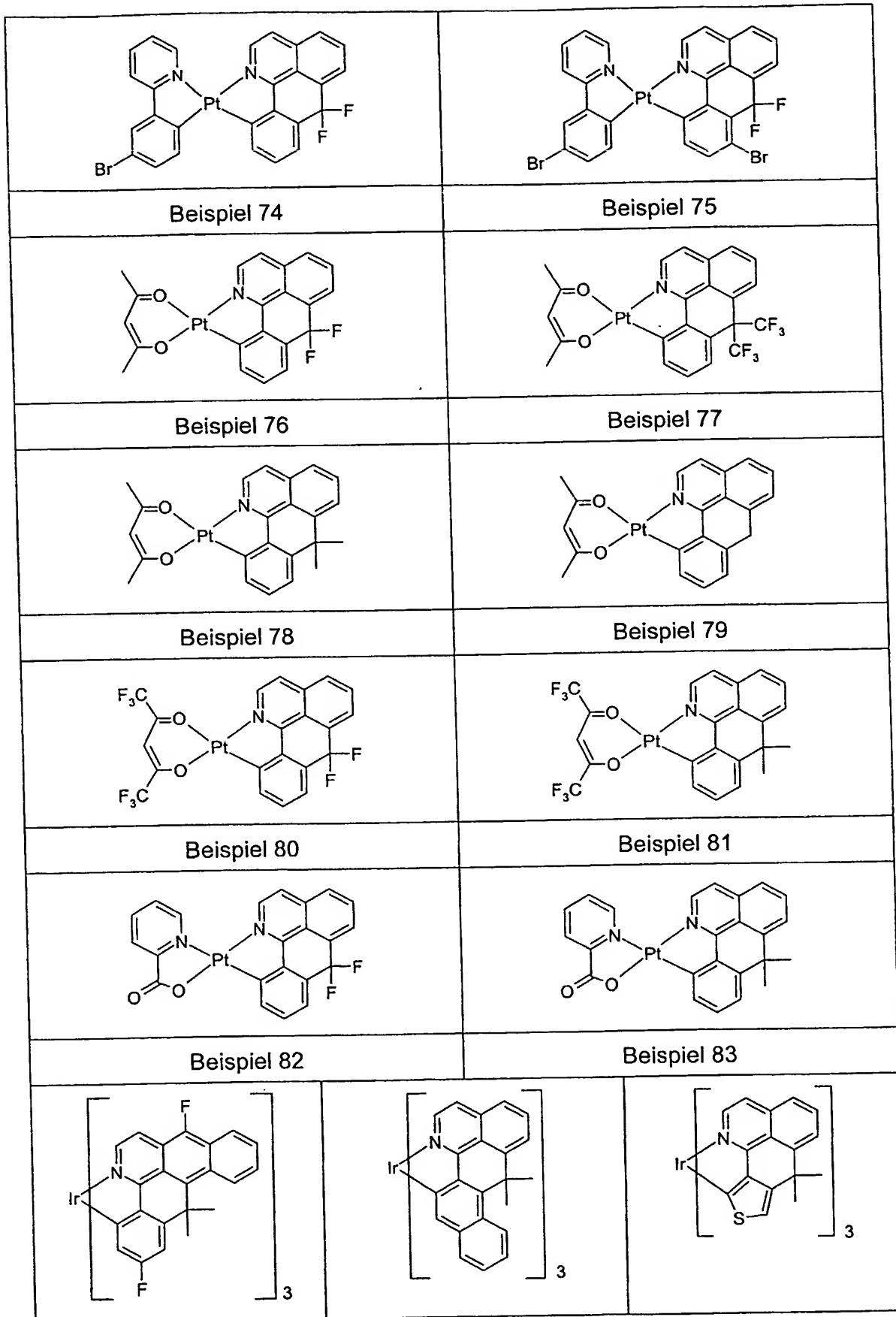
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24

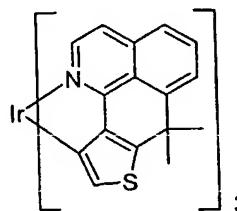
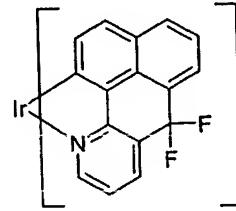
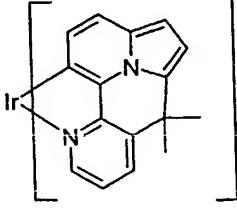
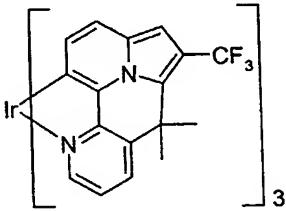
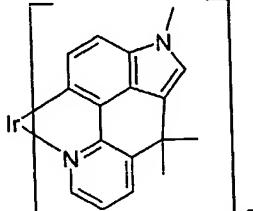
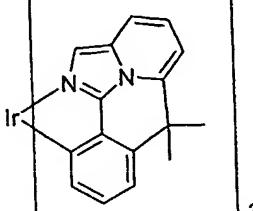
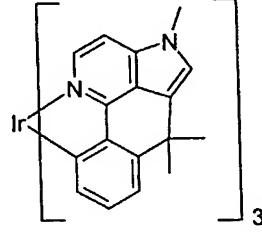
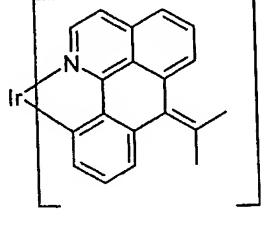
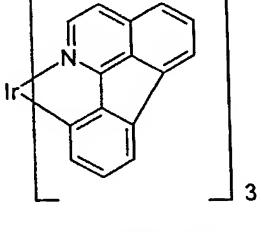


<p>Beispiel 39</p>	<p>Beispiel 40</p>
<p>Beispiel 41</p>	<p>Beispiel 42</p>
<p>Beispiel 43</p>	<p>Beispiel 44</p>
<p>Beispiel 45</p>	<p>Beispiel 46</p>
<p>Beispiel 47</p>	<p>Beispiel 48</p>







Beispiel 84	Beispiel 85	Beispiel 86
		
Beispiel 87	Beispiel 88	Beispiel 89
		
Beispiel 90	Beispiel 91	Beispiel 92
		
Beispiel 93	Beispiel 94	Beispiel 95

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 24, 43, 44, 74 und 75 - können auch als Comonomere und Bausteine zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nichtkonjugierter Polymere oder Dendrimere Verwendung finden. Die entsprechende Polymerisation in die Hauptkette oder in die Seitenketten erfolgt dabei bevorzugt über die Brom-Funktionalität. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobi fluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Polycarbazole (z. B. gemäß DE 10304819.7 oder DE 10328627.6) oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136) einpolymerisiert werden oder auch in Copolymere, die mehrere verschiedene dieser Einheiten enthalten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte oder nichtkonjugierte Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß Formel (1), wobei das oben definierte R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

Die oben genannten Polymere, Copolymere und Dendrimere zeichnen sich durch ihre gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1) natürlich auch durch gängige Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, Polymere, Dendrimere oder erweiterten Verbindungen gemäß Formel (1) finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen integrierten Schaltungen (O-ICs), organischen Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organischen Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch organischen Laserdioden (O-Laser).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (1), der erfindungsgemäßen Polymere und Dendrimere und entsprechender erweiterter Verbindungen gemäß Formel (1) als aktive Komponente in elektronischen Bauteilen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind elektronische Bauteile, insbesondere organische Leuchtdioden (OLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), organische Dünnfilmtransistoren (O-TFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Formel (1), erfindungsgemäße Polymere und Dendrimere und entsprechende erweiterte Verbindungen gemäß Formel (1).

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Verbindungen herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

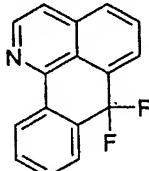
Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösemitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [2-Brombenzoësäurechlorid, 3-Fluor-4-methylbenzolboronsäure, Mangandioxid, Magnesium] und von Fluka [Schwefeltetrafluorid] bezogen. 1-

Azabenzanthron (7H-Dibenzo[de,h]chinolin-7-on) wurde nach der „Deutschen Reichs Patentschrift Nr.: 614196“ dargestellt.

Beispiel 1: Synthese von fac-Tris[7,7-difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir1)

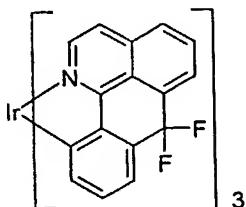
A: 7,7-Difluordibenzo[de,h]chinolin



23.1 g (100 mmol) 1-Azabenzanthron wurden in einem inertisierten Bombenrohr vorgelegt. Anschließend wurden 22.7 g (210 mmol) Schwefeltetrafluorid einkondensiert. Diese Reaktionsmischung wurde 10 h auf 180 °C erhitzt. Nach Erkalten des Bombenrohrs und Abblasen des überschüssigen Schwefeltetrafluorids wurde der braune Rückstand zweimal aus Dioxan / Ethanol (4 : 1) umkristallisiert. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 18.3 g (72.3 mmol), 72.3 % d.Th..

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.86 (m, 1H), 8.73 (m, 1H), 8.62 (m, 1H), 8.40 (m, 1H), 8.09 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.60 (m, 1H).

B: fac-Tris[7,7-difluordibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir1)



Ein Gemisch aus 15.20 g (60 mmol) 7,7-Difluor-7H-dibenzo[de,h]chinolin und 4.90 g (10 mmol) Iridium(III)acetylacetonat, suspendiert in 200 ml Ethylenglykol, wurde 140 h bei 165 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde ein Gemisch aus 160 ml Ethanol und 40 ml 1N HCl zugetropft. Nach 20 min. Rühren wurde der tiefrote, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, viermal mit 50 ml eines Gemisches aus Ethanol / 1N HCl (4 : 1), viermal mit 50 ml eines Gemisches aus Ethanol / Wasser (4 : 1) und viermal mit Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Hochvakuumsublimation ($p = 10^{-5}$ mbar, T = 385 °C) betrug die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.8 % 7.80 g (8.2 mmol), 82.2 % d.Th..

MS (FAB, m/z): M⁺ = 949.7.

Beispiel 2: Synthese von *fac*-Tris[7,7-dimethylbienzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir2)

A: N-Phenylethyl-2-brombenzamid



5 Eine Mischung von 62.7 ml (500 mmol) Phenylethylamin, 70.4 ml (506 mmol) Triethylamin und 150 ml Dichlormethan wurde bei 0 °C mit einer Lösung von 109.2 g 2-Brombenzoësäurechlorid in 50 ml Dichlormethan unter gutem Rühren tropfenweise so versetzt, daß die Temperatur 30 °C nicht überstieg. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde abgesaugt, dreimal mit 200 ml Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 138.2 g (453 mmol), 90.7 % d.Th..

10 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.55 (m, 1H), 7.44 (m, 1H), 7.34-7.28 (m, 4H), 7.28-7.21 (m, 3H), 6.18 (br. t, NH, 1H), 3.73 (dt, NCH₂CH₂, 2H), 2.95 (t, NCH₂CH₂, 2H).

15

B: 1-(2-Bromphenyl)-3,4-dihydroisochinolin



Eine Suspension von 50.0 g (164 mmol) N-Phenylethyl-2-brombenzamid und 27.9 g Phosphorpentoxid in 200 ml Xylol wurde auf 100 °C erhitzt und tropfenweise mit 20 45.6 g (492 mmol) Phosphoroxychlorid versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 80 °C wurde die Reaktionsmischung in 4000 g Eis eingerührt und mit NaOH (fest) auf pH = 12 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase wurde dreimal mit 300 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 500 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % 25 betrug 46.9 g (164 mmol), 99.9 % d.Th..

30 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.61 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.38-7.34 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 4.10 (br. m, 1H), 3.73 (br. m, 1H), 2.88 (br. m, 2H).

C: 1-(2-Bromphenyl)isochinolin

Ein Gemisch aus 28.6 g (100 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-3,4-dihydroisochinolin, 86.9 g (1 mol) Mangandioxid und 200 ml 1,2-Dichlorbenzol wurde 5 h bei 180 °C gerührt.

Nach Erkalten wurde die Mischung mit 500 ml Toluol verdünnt und über Kieselgel 5 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 26.0 g (91 mmol), 91.4 % d.Th..

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.63 (m, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.73-7.61 (m, 4H), 7.51-7.42 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 1H).

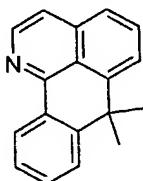
D: 1-(2-(2-Hydroxy-*iso*-propyl)phenyl)isochinolin

Eine Grignardverbindung, dargestellt aus 22.7 g (80 mmol)

15 1-(2-Bromphenyl)isochinolin und 2.1 g (85 mmol) Magnesium in 200 ml THF, wurde bei 0 °C tropfenweise mit einem Gemisch aus 8.8 ml (120 mmol) Aceton und 100 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurden 800 ml Ethylacetat und 500 ml Wasser zugegeben, die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase 20 wurde noch zweimal mit 200 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 19.2 g (73 mmol), 91.2 % d.Th..

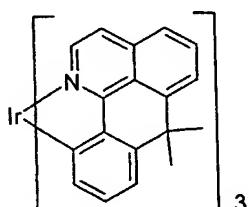
25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8.66 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.70-7.59 (m, 4H), 7.50-7.43 (m, 3H), 7.34-7.30 (m, 1H), 4.87 (br. s, 1H, OH), 2.15 (s, 6H, CH_3).

E: 7,7-Dimethyldibenzo[de,h]chinolin



Eine Lösung von 13.2 g (50 mmol) 1-(2-(2-Hydroxy-*iso*-propyl)phenyl)isochinolin in 250 ml Essigsäure wurde mit 50 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde die Reaktionsmischung auf 1000 g Eis gegossen, mit 5 N Natronlauge auf pH = 10 eingestellt und dreimal mit 300 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels und Umkristallisation aus Toluol/Ethanol (5 : 1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten. Die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.0 % betrug 8.4 g (34 mmol), 68.4 % d.Th..

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.41 (m, 1H), 7.94 (m, 1H), 7.77-7.69 (m, 3H), 7.61 (m, 1H), 7.45-7.40 (m, 3H), 7.27-7.21 (m, 1H), 2.65 (s, 6H, CH₃).

F: *fac*-Tris[7,7-dimethyldibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir2)

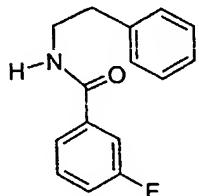
Ein Gemisch aus 14.72 g (60 mmol) 7,7-Dimethyl-7H-dibenzo[de,h]chinolin und 4.90 g (10 mmol) Iridium(III)acetylacetonat, suspendiert in 200 ml Ethylenglykol, wurde 140 h bei 165 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde ein Gemisch aus 160 ml Ethanol und 40 ml 1N HCl zugetropft. Nach 20 min. Rühren wurde der tiefrote, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, viermal mit 50 ml eines Gemisches aus Ethanol / 1N HCl (4 : 1), viermal mit 50 ml eines Gemisches aus Ethanol / Wasser (4 : 1) und viermal mit Ethanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Nach Hochvakuumsublimation (p = 10⁻⁵ mbar, T = 385 °C) betrug die Ausbeute bei einer Reinheit von ca. 99.8 % 7.97 g (8.6 mmol), 86.1 % d.Th..

MS (FAB, m/z): M⁺ = 925.9.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): [ppm] = 7.72 (d, J = 7.96 Hz, 1H), 7.69 (t, J = 8.03 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.03 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 6.36 Hz), 7.03 (d, J = 7.70 Hz, 1H), 6.88 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 7.37 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H, CH₃), 1.71 (s, 3H, CH₃).

Beispiel 3: Synthese von *fac*-Tris[7,7-dimethylbibenzo-13-fluor[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir3)

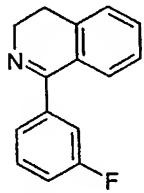
A: N-Phenylethyl-3-fluorbenzamid



5 174.9 ml (1.39 mol) Phenylethylamin wurden in 600 ml Dichlormethan gelöst und mit
196.0 ml (1.41 mol, 1.01 Äq.) Triethylamin versetzt. Anschließend wurden 221.0 g
(1.39 mol) 3-Fluorbenzoësäurechlorid bei 0 °C zu der Lösung zugetropft, so daß die
Reaktionstemperatur nicht über 40 °C anstieg. Es wurde 18 h bei RT gerührt und der
ausgefallene Feststoff in 1000 ml Dichlormethan gelöst. Man wusch viermal mit
10 200 ml verdünnter NaOH, 1N HCl und gesättigter NaHCO₃-Lösung. Die organische
Phase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Der
Feststoff wurde abgesaugt und zweimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Man
erhielt 289.52 g eines weißen Feststoffs mit > 99 %iger Reinheit (gemäß HPLC),
entsprechend 85.4% d. Th..

15 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.42 (dd, J = 7.03 Hz, 1.67 Hz, 1H), 7.3-7.39 (m, 3H), 7.24
(m_c, 3H), 7.17 (dt, J = 9.03 Hz, 1.68 Hz, 1H), 6.1 (s_{br}, 1H, NH), 3.70 (t, J = 7.02 Hz,
2H, CH₂), 2.90 (t, J = 7.03 Hz, 2H, CH₂).

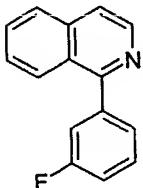
B: 1-(3-Fluorphenyl)-3,4-dihydroisochinolin



20 289.0 g (1.19 mol) N-Phenylethyl-3-fluorbenzamid wurden in 1000 ml Xylool gelöst
und bei 90 °C portionsweise mit 202.7 g (1.43 mol, 1.2 Äq) Phosphorpentoxid
versetzt. Anschließend wurden tropfenweise 326.8 ml (3.57 mol, 3.0 Äq)
Phosphoroxychlorid zugegeben. Man erhitzte 4 h unter Rückfluß. Die
25 Reaktionslösung wurde anschließend heiß auf Eis gegossen und unter Eiskühlung
mit festem NaOH vorsichtig auf pH = 12 eingestellt. Der Niederschlag wurde dreimal
mit 500 ml Toluol extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum zu einem
stark viskosen, später kristallisierenden Öl eingeengt. Man erhielt 267.41 g mit einer
Reinheit von ca. 99 %, entsprechend 99.8 % d. Th..

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.37 (m_c, 3H), 7.33 (dd, J = 9.3, 2.0 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 3.68 Hz, 2H), 7.12 (m_c, 1H), 3.84 (t, J = 7.36 Hz, 2H, CH₂), 2.79 (t, J = 7.36 Hz, 2H, CH₂).

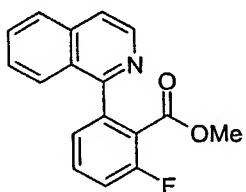
5 C: 1-(3-Fluorphenyl)isochinolin



266.41 g (1.183 mol) 1-(3-Fluorphenyl)-3,4-dihydroisochinolin wurden in 1500 ml o-Dichlorbenzol gelöst und mit 901.2 g (10.37 mol, 8.7 Äq) Mangan versetzt. Es wurde 16 h bei 160-170 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert und mit Dichlormethan/Ethanol (25 : 1) nachgespült. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Man erhielt 264.74 g eines kristallinen Feststoffes mit 99 %iger Reinheit, entsprechend 99 % d. Th..

10 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.59 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 8.36 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.37 Hz, 1H), 7.65 (t, J = 8.03 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 5.62 Hz, 1H), 7.46 (m_c, 2H), 7.42 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.17 (m_c, 1H).

15 D: 1-[3-Fluor-2-(carboxymethyl)phenyl]isochinolin



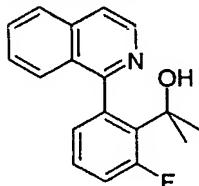
20 50.0 g (0.224 mol) 1-(3-Fluorphenyl)isochinolin wurden in 1000 ml THF gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit 134.4 ml (0.336 mol, 1.50 Äq) n-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 3 h bei -78 °C nachgerührt und anschließend bei -78 °C das rotbraune Lithiumorganyl zu einer Lösung aus 190.8 ml (2.47 mol, 11.0 Äq) Chlorameisensäuremethylester in 2000 ml THF umgeschlaucht. Es wurde bei -78 °C bis auf -20 °C weitere 18 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter externer Eiskühlung mit EtOH gequencht und auf ein Drittel des Volumens eingeengt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 300 ml Dichlormethan versetzt und jeweils dreimal mit 100 ml NH₄Cl-Lösung und NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das erhaltene stark viskose Öl wurde aus Heptan kristallisiert.

25 Man erhielt 44.68 g eines kristallinen Feststoffs, entsprechend 70.4% d. Th., mit einer Reinheit von 98 %.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.56 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.36 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.37 Hz, 1H), 7.69 (t, J = 8.03 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.55 (m_c, 2H), 7.37 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.27 (t, J = 9.37 Hz, 1H), 3.46 (s, 3H, OMe).

5

E: 1-[2-(1-Methyl-1-hydroxy-ethyl)-3-fluorophenyl]isochinolin



45.27 g (0.161 mol) 1-[3-Fluor-2-(carboxymethyl)phenyl]isochinolin wurden in 950 ml THF gelöst und bei -78 °C tropfenweise mit 185.12 ml (0.370 mol, 2.3 Äq.) Methylolithium (2 M in Diethylether) versetzt. Nach der Zugabe wurde 18 h bei -78 °C bis -20 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend unter Eiskühlung mit MeOH gequencht und mit 500 ml Dichlormethan versetzt. Es wurde dreimal mit 100 ml NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Der erhaltene Feststoff wurde aus 600 ml Heptan kristallisiert. Man erhielt 29.72 g eines weißen Feststoffes, entsprechend 65.8 % d. Th., mit einer Reinheit von 97.5 %.

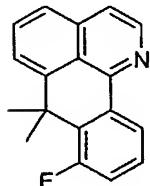
10

¹H-NMR (DMSO-d6): [ppm] = 8.42 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 8.25 Hz, 1H), 7.65 (t, J = 7.79 Hz), 7.62 (d(überlagert), J = 6.24 Hz, 1H), 7.60 (d (überlagert), J = 9.62 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.33 Hz, 1H), 7.27 (m_c, 1H), 7.17 (dd, J = 12.38 Hz, 7.79 Hz), 6.96 (d, J = 7.79 Hz), 1.90 (s_{br.}, 1H, OH), 1.67 (s, 3H, CH₃), 1.48 (s, 3H, CH₃).

15

20

F: 7,7-Dimethyl-8-fluor-dibenzo[de,h]chinolin



26.1 g (92.82 mmol) 1-[2-(1-Methyl-1-hydroxy-ethyl)-3-fluorophenyl]isochinolin wurden in ein 150 °C heißes Gemisch aus 260 ml o-Dichlorbenzol und 104.2 ml H₂SO₄ gegeben und 60 min. gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf 1000 ml Eis gegossen und unter Eiskühlung mit fester NaOH vorsichtig auf pH = 12 eingestellt. Anschließend wurde mit 500 ml Dichlormethan extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde in 100 ml Toluol gelöst und bei 50 °C 4 h Luft eingeleitet. Anschließend wurde

25

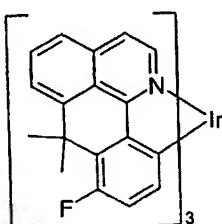
30

säulenchromatographisch mit Dichlormethan aufgereinigt. Man erhielt 18.45 g eines Feststoffs, entsprechend 75.5% d. Th., mit einer Reinheit von 99.6 %.

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.74 (d, J = 8.03 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.66-7.77 (m, 3H), 7.57 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.4 (m_c, 1H), 7.16 (dd, J = 12.71 Hz, 8.03 Hz), 1.86 (s, 6H, CH₃).

5

G: fac-Tris[7,7-dimethyl-8-fluordibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir3)

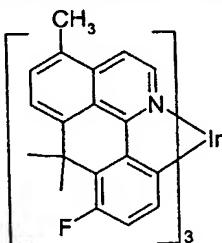


10 15.13 g (57.48 mmol, 5.93 Äq.) 7,7-Dimethyl-13-fluor-dibenzo[de,h]chinolin und 4.69 g (9.68 mmol) Na[Ir(acac)₂Cl₂] wurden in 180 ml entgastem Ethylenglykol (Spectranal) gelöst und unter Argonatmosphäre 48 h bei 198 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf 50 °C abgekühlt, in 350 ml eines entgasten, 50 °C warmen Gemisches aus EtOH/1N HCl gegeben und 60 min. unter Luftausschluß gerührt. Der Feststoff wurde unter Luftausschluß abgesaugt, mit einem jeweils entgasten Gemisch aus EtOH/ 1N HCl (350 mL), EtOH /Wasser (1:1, 350 mL) und EtOH (350 mL) gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhielt 8.45 g eines roten Feststoffs, der aus Toluol/Ethanol (16 : 1) umkristallisiert wurde. Es wurden 5.29 g eines roten Pulvers erhalten, entsprechend 56.4 % d. Th., mit einer Reinheit von 99.5 %.

20 ¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.96 (d, J = 7.69 Hz, 1H), 7.88 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 6.76 (dd, J = 14.05 Hz, 8.03 Hz, 1H), 6.57 (dd, J = 8.04 Hz, 5.36 Hz, 1H), 1.80 (s, 3H), 1.77 (s, 3H).

25

Beispiel 4: Synthese von fac-Tris[7,7-dimethyl-8-fluor-4-methyldibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir4)



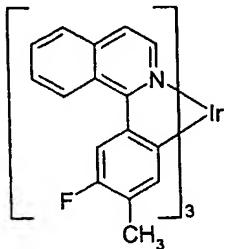
Die Synthese der Verbindung Ir4 wurde analog den Arbeitsvorschriften 3A bis 3G durchgeführt und mit vergleichbaren Ausbeuten und Reinheiten erhalten.

¹H-NMR (Pyridin-d5): [ppm] = 7.68 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 6.69 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 7.69 Hz, 1H), 7.39 (dd, *J* = 8.37 Hz, 5.96 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 6.36 Hz, 1H), 6.97 (dd, *J* = 13.72 Hz, 8.36 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃).

5

Beispiel 5: fac-Tris[7,7-dimethyl-8-fluor-4-methyldibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir5)

A: 1-(3-Fluor-4-methylphenyl)isochinolin



10 Es wurden 500 ml entgastes Dioxan vorgelegt und mit 10.0 g (61.14 mmol) 1-Chlorisochinolin, 18.8 g (122.0 mmol, 2.0 Äq.) 3-Fluor-4-methylbenzolboronsäure und 24.0 g (73.66 mmol, 1.2 Äq.) Cs₂CO₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 10 min. entgast und mit 1.25 ml (5.49 mmol, 9 mol%) *t*-Bu₃P und 0.412 g (1.83 mmol, 3 mol%) Pd(OAc)₂ versetzt. Es wurde 18 h bei 105 °C gerührt, anschließend mit 400 ml Dichlormethan versetzt und dreimal mit 200 mL NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Anschließend wurde über Celite filtriert, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das viskose Öl wurde an Kieselgel mit Ethylacetat/Heptan (1 : 5) gesäult. Man erhielt 10.47 g, entsprechend 72.2 % d. Th., mit einer Reinheit von 99.5 %.

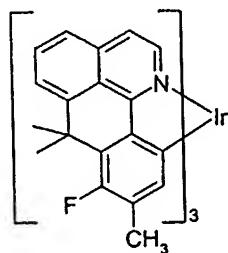
15

20

25

¹H-NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.60 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.70 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.37 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H) 7.65 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 7.55 (t, *J* = 8.36 Hz, 1H), 7.39-7.35 (m, 2H), 7.34 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H), 2.40 (s, 3H, CH₃).

B: fac-Tris[7,7-dimethyl-8-fluor-4-methyldibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir5)



Die weitere Synthese von Ir5 erfolgte analog den Vorschriften 3D bis 3G. Die Produkte wurden mit vergleichbaren Ausbeuten und Reinheiten erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 7.73 (d, J = 4.86 Hz, 2H), 7.62 (t, J = 4.69 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 6.52 (d, J = 7.69 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H, CH₃), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.81 (s, 3H, CH₃).

5 **Beispiel 6: Vergleich der thermischen Stabilität mit Ir(piq)₃**

Die Synthese von Ir(piq)₃ erfolgte gemäß US 2003/0068526.

2 g des dort beschriebenen Rohprodukt wurden im Hochvakuum (p = 10⁻⁷ mbar, T = 385 °C) sublimiert, wobei 607 mg einer iridiumhaltigen Asche, neben 1.38 g Sublimat, entsprechend Ir(piq)₃ mit einer Reinheit von 99.7 % nach HPLC erhalten, wurde. Dies zeigt also, daß sich bei der Sublimation bei gleicher Temperatur wie die erfindungsgemäßen Verbindungen etwa ein Drittel des Produkts zersetzt, während die erfindungsgemäßen Verbindungen praktisch verlustfrei sublimiert werden können, wie den Beispielen 1 und 2 entnommen werden kann.

15 **Beispiel 7: Herstellung und Charakterisierung von organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen, die erfindungsgemäße Verbindungen Ir1 enthalten**

Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können, wie beispielsweise in der Patentanmeldung DE10330761.3 beschrieben, dargestellt werden.

20 Hier werden die Ergebnisse zweier verschiedener OLEDs gegenübergestellt. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien, Dotierungsgrad und ihre Schichtdicken war zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Es wurde ausschließlich der Dotand in der Emissionsschicht variiert.

25 Das erste Beispiel beschreibt einen Vergleichsstandard nach dem Stand der Technik, bei dem die Emitterschicht aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial Ir(piq)₃ besteht. Des weiteren wird eine OLED mit einer Emitterschicht bestehend aus dem Wirtsmaterial CBP und dem Gastmaterial *fac*-Tris[7,7-difluor-dibenzo[de,h]chinolin-C²,N]iridium(III) (Ir1, synthetisiert nach Beispiel 1) beschrieben. Analog dem o. g. allgemeinen Verfahren, wurden OLEDs mit

30 folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck, Goslar; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen]), (HIL)

NaphDATA 20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4"-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin, (HTL)

35 S-TAD 20 nm (aufgedampft; S-TAD synthetisiert nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren), (HTL)

Emitter-Schicht: (EML)

CPB 20 nm (aufgedampft; CPB bezogen von ALDRICH und weiter gereinigt, schließlich noch zweimal sublimiert; 4,4'-Bis-(N-carbazolyl)biphenyl)

Ir1 (20 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 1)

5 ODER:

Ir(piq)₃ (20 % Dotierung, aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 6)

BCP 10 nm (aufgedampft; BCP bezogen von ABCR, verwendet wie erhalten; 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin), (HBL)

10 AIQ₃ 10 nm (aufgedampft: AIQ₃ bezogen von SynTec;

Tris(chinolinato)aluminium(III)), (ETL)

Ba-Al 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A) in Abhängigkeit von der Helligkeit, berechnet aus Strom-Spannungs-Helligkeit-Kennlinien (IUL-Kennlinien), und die Lebensdauer bestimmt.

Elektrolumineszenzspektren:

Die OLEDs, sowohl das Vergleichsbeispiel mit Ir(piq)₃ als auch die OLED mit Ir1 als Dotand zeigen eine rote Emission mit vergleichbaren Farbkoordinaten.

Effizienz als Funktion der Helligkeit:

Mit OLEDs hergestellt mit dem Dotanden Ir(piq)₃ erhält man unter den oben beschriebenen Bedingungen typischerweise eine maximale Effizienz von etwa 6.5 cd/A und für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² werden 6.2 V benötigt. Im Gegensatz dazu zeigen OLEDs hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Dotanden Ir1 eine maximale Effizienz von 8.7 cd/A, wobei die benötigte Spannung für die Referenzleuchtdichte von 100 cd/m² sogar auf 5.4 V sinkt.

Lebensdauervergleich:

Die beiden Lebensdauerkurven (Abb. 1) wurden zur besseren Vergleichbarkeit in derselben Figur dargestellt. Die Figur zeigt den Verlauf der Helligkeit, gemessen in cd/m², mit der Zeit. Die Messung erfolgte bei konstanter Stromdichte von 10 mA/cm² bei einer Temperatur von 80 °C, was einer beschleunigten Messung entspricht. Als Lebensdauer bezeichnet man die Zeit, nach der 50 % der Anfangsleuchtdichte erreicht werden.

Man erhält bei den gezeigten Helligkeiten für den Dotanden Ir(piq)₃ eine Lebensdauer von ca. 130 h bei einer Anfangshelligkeit von ca. 650 cd/m². Für den Dotanden Ir1 erhält man bei derselben Stromdichte eine Anfangshelligkeit von ca. 900 cd/m² und eine Lebensdauer größer 5.000 h bei 80 °C, was einer Steigerung der

Lebensdauer um einen Faktor von fast 40 gegenüber den OLEDs mit Ir(piq)₃ als Dotanden entspricht.

Beispiele 8 bis 11: Weitere Device-Beispiele mit erfindungsgemäßen Dotanden

Auch die weiteren erfindungsgemäßen Dotanden Ir2 bis Ir5 wurden in OLEDs getestet und mit Ir(piq)₃ gemäß dem Stand der Technik (Beispiel 8) verglichen. Analog dem in Beispiel 7 aufgeführten Verfahren wurden OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:

PEDOT 80 nm (aus Wasser aufgeschleudert; PEDOT bezogen von H. C. Starck, Goslar; Poly-[3,4-ethylendioxy-2,5-thiophen]), (HIL)

NaphDATA 20 nm (aufgedampft; NaphDATA bezogen von SynTec; 4,4',4''-Tris(N-1-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamin), (HTL)

S-TAD 20 nm (aufgedampft; S-TAD synthetisiert nach WO99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren), (HTL)

Emitter-Schicht: (EML)

M1 Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton (aufgedampft, synthetisiert nach DE 10317556.3)

Ir2 bis Ir5 (aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 2 bis 5)

ODER:

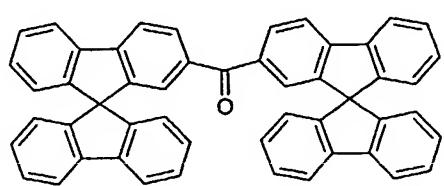
Ir(piq)₃ (aufgedampft; synthetisiert nach Beispiel 6)

HBM1 2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di-*tert*-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (aufgedampft; synthetisiert nach DE 10357317.8), (HBL); nicht in allen Beispielen verwendet

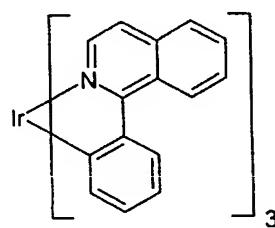
AIQ₃ (aufgedampft; AIQ₃ bezogen von SynTec; Tris(chinolinato)aluminium(III), (ETL)); nicht in allen Beispielen verwendet

Ba-Al 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.

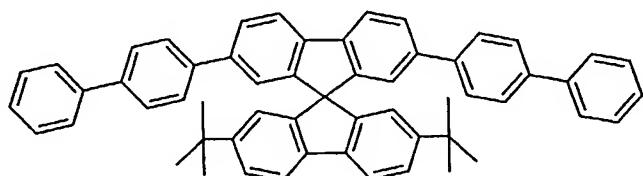
Dabei wurden die Schichtdicken so gewählt, dass die Gesamtschichtdicke der Emissionsschicht, der Lochblockierschicht und der Elektronentransportschicht insgesamt immer 60 nm ergab. Die Ergebnisse, die mit diesen OLEDs erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Matrixmaterial M1, das Lochblockiermaterial HBM1 und der Vergleichsdotand Ir(piq)₃ sind im folgenden der Übersichtlichkeit halber abgebildet:



Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton
Matrixmaterial M1



Ir(piq)₃



2,7-Bis(4-biphenyl-1-yl)-2',7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren
HBM1

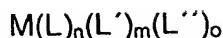
Tabelle 1: Device-Ergebnisse mit erfundungsgemäßen Dotanden

Experiment	EML	HBL	ETL	Max. Effizienz [cd/A]	Leistungseffizienz [lm/W]	Spannung [V] bei 100 cd/m ²	CIE (x, y)	Lebensdauer [h] bei 10 mA/cm ²
Beispiel 8a (Vergleich)	M1:10% Ir(piq)₃ (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	7.4	5.3	5.8	0.68 / 0.32	10200
Beispiel 8b (Vergleich)	M1:10% Ir(piq)₃ (60 nm)	-	-	7.1	6.9	3.9	0.68 / 0.32	7400
Beispiel 9a	M1:10% Ir3 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	10.3	7.5	5.7	0.66 / 0.34	12700
Beispiel 9b	M1:10% Ir3 (40 nm)	-	AlQ ₃ (20 nm)	11.8	7.9	5.2	0.66 / 0.34	11900
Beispiel 9c	M1:10% Ir3 (60 nm)	-	-	14.9	11.0	4.0	0.66 / 0.34	9400
Beispiel 10a	M1:10% Ir2 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	13.4	8.9	5.5	0.64 / 0.36	12200
Beispiel 11a	M1:10% Ir5 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	12.4	6.7	5.9	0.65 / 0.35	11600
Beispiel 11b	M1:10% Ir5 (60 nm)	-	-	13.4	7.9	4.2	0.65 / 0.35	9800

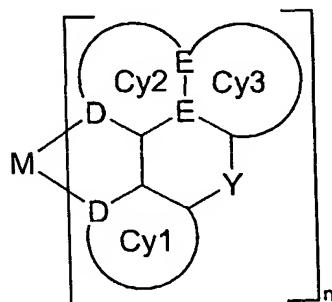
Patentansprüche:

1. Verbindungen gemäß Formel (1),

5



Formel (1)

enthaltend eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2),

Formel (2)

10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

M ist bei jedem Auftreten ein Übergangsmetallion;

Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $C=O$, $C=NR^1$,
 $C=CR_2$, SiR_2^1 , NR^1 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(O)R^1$, $P(S)R^1$, $P(Se)R^1$,
 $As(O)R^1$, $As(S)R^1$, $As(Se)R^1$, $Sb(O)R^1$, $Sb(S)R^1$, $Sb(Se)R^1$, $Bi(O)R^1$, $Bi(S)R^1$,
 $Bi(Se)R^1$, O, S, Se, Te, SO, SeO , TeO , SO_2 , SeO_2 , TeO_2 oder eine
Einfachbindung;D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Kohlenstoffatom oder ein
Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar, das an das Metall
koordiniert, mit der Maßgabe, daß ein D pro Ligand ein Kohlenstoffatom ist
und das andere ein Heteroatom mit einem nicht-bindenden Elektronenpaar;20 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe,
daß mindestens ein Symbol E für C steht;Cy1 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter
oder aromatischer Homo- oder Heterocyclus, der über ein Atom D an das
Metall M gebunden ist und der weiterhin eine Einfachbindung zum Teilcyclus
25 Cy2 und eine Einfachbindung zur Gruppe Y aufweist;Cy2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter
oder aromatischer Homo- oder Heteroteilcyclus, der über ein Atom D an das
Metall M gebunden ist und der weiterhin eine Einfachbindung zum Cyclus
30 Cy1 und eine gemeinsame Kante mit dem Teilcyclus Cy3 aufweist;

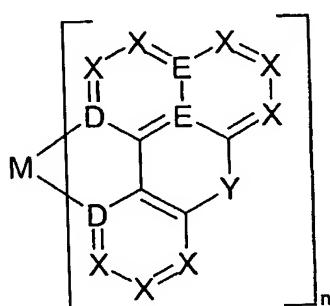
Cy3 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Homo- oder Heteroericyclus, der eine Einfachbindung zur Gruppe Y und eine gemeinsame Kante mit dem Teilcyclus Cy2 aufweist;

R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1, 2 oder 3;

dabei sind die Liganden L' und L" in Formel (1) monoanionische, zweizähnig chelatisierende Liganden und m und o sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0, 1 oder 2.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, enthaltend eine Teilstruktur gemäß Formel (2a),



Formel (2a)

wobei Y, R¹, L', L" und n dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

M ist Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt oder Au;

D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Kohlenstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom, mit der Maßgabe, daß ein D für ein Kohlenstoffatom steht und das andere D für ein Stickstoffatom oder ein Phosphoratom;

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P; oder eine oder mehrere Einheiten X-X steht für NR, S oder O; oder eine Einheit X-X in den kondensierten Teilcyclen Cy2 und Cy3 steht für CR, N oder P, falls eines der Symbole E für N steht;

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C oder N mit der Maßgabe, daß mindestens ein Symbol E für C steht und weiterhin mit der Maßgabe, daß genau eine Einheit X-X in den kondensierten Teilcyclen Cy2 und Cy3 gleich CR, N oder P ist, falls ein Symbol E für N steht;

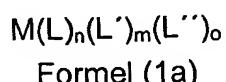
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen

durch $-R^1C=CR^1$ -, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-(C=O)-$, $-(C=NR^1)-$, $-P=O(R^1)-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Hetraryloxygruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen, wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können.

5

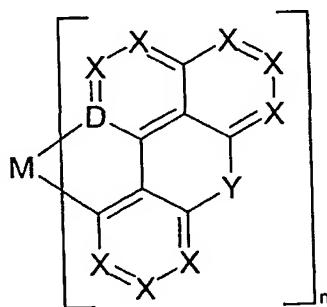
10

3. Verbindungen der Formel (1a) gemäß Anspruch 2,



15

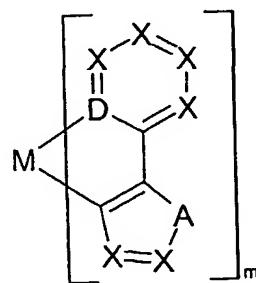
enthaltend mindestens eine Teilstruktur $M(L)_n$ der Formel (2b), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (2b)

20

und gegebenenfalls enthaltend eine Teilstruktur $M(L')_m$ der Formel (3), gleich oder verschieden bei jedem Auftreten,



Formel (3)

wobei M, X, Y, R, R^1 , L'' , n, m und o dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 und 2 beschrieben, und die weiteren Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- D ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;
A ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten -CR=CR-, -N=CR-, -P=CR-,
-N=N-, -P=N-, NR, PR, O, S, Se.

5 4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß das Symbol M = Rh, Ir, Pd oder Pt bedeutet.

10 5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß das Symbol n = 2 oder 3 bedeutet.

15 6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß das Symbol D = N bedeutet.

15 7. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß das Symbol X = CR bedeutet.

20 8. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß das Symbol Y = CR₂, C=O, C=CR₂, NR¹, PR¹, P(O)R¹, O, S,
SO, SO₂ oder eine Einfachbindung darstellt.

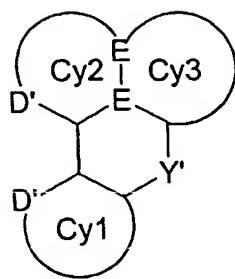
20 9. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß für R gilt:

25 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F eine geradkettige,
verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-
oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, die durch einen oder mehrere,
nicht-aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten
R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen
wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder
30 polycyclisches Ringsystem aufspannen können.

30 10. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß Y ein Spiro-C-Atom darstellt.

35 11. Verbindungen gemäß Formel (4),

42



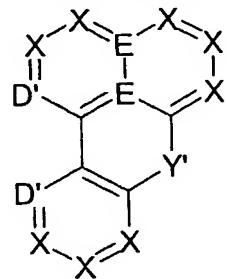
Formel (4)

wobei die Symbole E, Cy1, Cy2 und Cy3 dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 beschrieben, und für die weiteren Symbole gilt:

Y' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten BR^1 , CR_2 , $C=NR^1$, $C=CR_2$,
 5 $SiR^{1,2}$, PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(O)R^1$, $P(S)R^1$, $P(Se)R^1$, $As(O)R^1$, $As(S)R^1$,
 $As(Se)R^1$, $Sb(O)R^1$, $Sb(S)R^1$, $Sb(Se)R^1$, $Bi(O)R^1$, $Bi(S)R^1$, $Bi(Se)R^1$, Se , SO ,
 SeO , TeO , SO_2 , SeO_2 , TeO_2 ;

D' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C-H, N oder P, mit der Maßgabe, daß ein Symbol D' für C-H steht und das andere Symbol D' für N
 10 oder P steht.

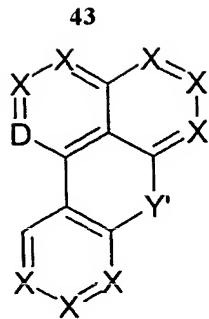
12. Verbindungen gemäß Formel (4a) gemäß Anspruch 11,



Formel (4a)

wobei die Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1, 2 und 11 beschrieben.

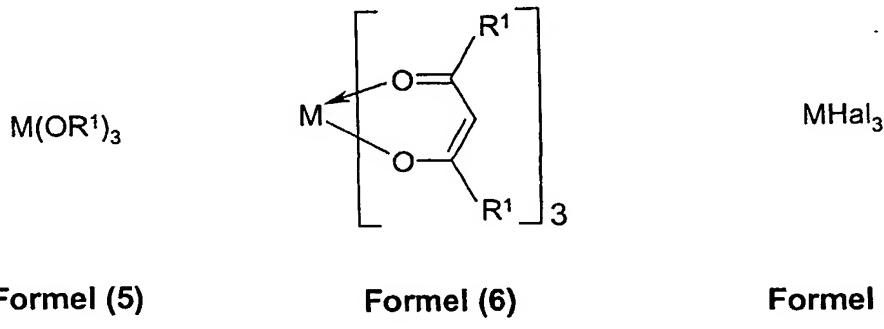
13. Verbindungen gemäß Formel (4b) gemäß Anspruch 12,



Formel (4b)

wobei D für N oder P steht und die weiteren Symbole dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 bis 3 und 11 beschrieben.

- 5 14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 durch Umsetzung der Verbindungen gemäß Formel (4), (4a) oder (4b) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 mit Metallalkoholaten der Formel (5), mit Metallketoketonaten der Formel (6) oder ein- oder mehrkernigen Metallhalogeniden der Formel (7), (8) und (9),

**Formel (8)****Formel (9)**

10

wobei die Symbole M und R¹ die unter Anspruch 1 bis 3 angegebene Bedeutung haben, p = 1 oder 2 ist und Hal = F, Cl, Br oder I ist.

- 15 15. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß Formel (4), (4a) oder (4b) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 mit Iridiumverbindungen, die sowohl Alkoholat- und/oder Halogenid- und/oder Hydroxy- wie auch Ketoketonatreste tragen,

16. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC) mehr als 99 % beträgt.

5 17. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

10 18. Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein in Anspruch 2 definiertes R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

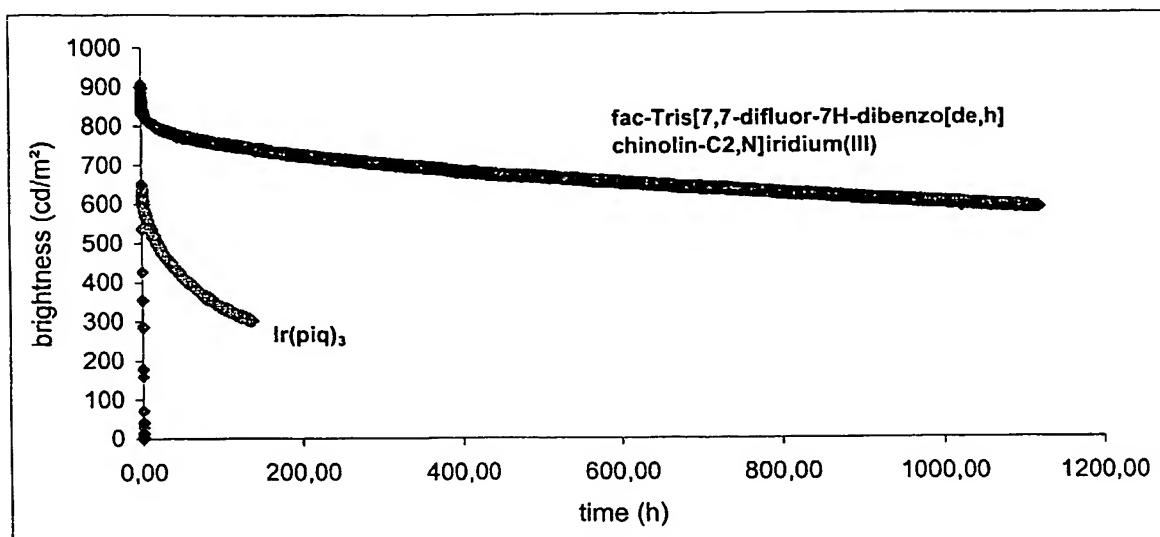
15 19. Polymere gemäß Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole, Poly-vinylcarbazole, Polythiophene, Polyketone oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

20 20. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und/oder 16 bis 19 in elektronischen Bauteilen.

20 21. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 und/oder 16 bis 19.

25 22. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine organische Leuchtdiode (OLED), eine organische integrierte Schaltung (O-IC), einen organischen Feld-Effekt-Transistor (O-FET), einen organischen Dünnfilmtransistor (O-TFT), eine organische Solarzelle (O-SC) oder eine organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

Figur 1: Lebensdauervergleich von Devices hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Dotanden Ir1 und dem Vergleichsdotanden Ir(piq)₃



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P, A	EP 1 348 711 A (CANON KK) 1 October 2003 (2003-10-01) the whole document -----	1-22
A	US 4 128 650 A (FABRE JEAN-LOUIS ET AL) 5 December 1978 (1978-12-05) Formula III -----	1-22
A	US 4 461 895 A (SATZINGER GERHARD ET AL) 24 July 1984 (1984-07-24) the whole document -----	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2005

Date of mailing of the international search report

19/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saldamli, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2004/010836

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See Sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: _____
 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: _____

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Further information	PCT/ISA/ 210
---------------------	--------------

Continuation of I.2

The current claims 1-22 relate to a disproportionately large number of possible compounds, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the parts concerning compounds 1-95 and the related dibenzo[de,h]quinoline derivatives, which are used in the compounds as ligand.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/010836

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1348711	A	01-10-2003		AU 2256602 A EP 1348711 A1 US 2003068526 A1 AU 2256502 A CN 1474826 T CN 1478372 T WO 0245466 A1 WO 0244189 A1 US 2003059646 A1	11-06-2002 01-10-2003 10-04-2003 11-06-2002 11-02-2004 25-02-2004 06-06-2002 06-06-2002 27-03-2003
US 4128650	A	05-12-1978		FR 2351656 A1 AU 507900 B2 AU 2525077 A BE 854869 A1 CA 1073912 A1 CH 625225 A5 DE 2722773 A1 DK 217477 A FI 771613 A GB 1530438 A HU 173385 B JP 52142074 A NL 7705337 A NO 771771 A SE 7705853 A ZA 7702986 A	16-12-1977 28-02-1980 23-11-1978 21-11-1977 18-03-1980 15-09-1981 08-12-1977 22-11-1977 22-11-1977 01-11-1978 28-04-1979 26-11-1977 23-11-1977 22-11-1977 22-11-1977 26-04-1978
US 4461895	A	24-07-1984		DE 3118521 A1 EP 0064685 A1 ES 8401470 A1 ES 8401945 A1 ES 8406443 A1 JP 57192369 A	02-12-1982 17-11-1982 01-03-1984 01-04-1984 01-11-1984 26-11-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010836

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K11/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
P, A	EP 1 348 711 A (CANON KK) 1. Oktober 2003 (2003-10-01) das ganze Dokument	1-22
A	US 4 128 650 A (FABRE JEAN-LOUIS ET AL) 5. Dezember 1978 (1978-12-05) Formula III	1-22
A	US 4 461 895 A (SATZINGER GERHARD ET AL) 24. Juli 1984 (1984-07-24) das ganze Dokument	1-22

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Januar 2005

19/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Die geltenden Patentansprüche 1-22 beziehen sich auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen 1-95 und die betreffenden Dibenzo'de,h!chinolin-Derivate, die in den Verbindungen als Ligand verwendet werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1348711	A	01-10-2003		AU 2256602 A EP 1348711 A1 US 2003068526 A1 AU 2256502 A CN 1474826 T CN 1478372 T WO 0245466 A1 WO 0244189 A1 US 2003059646 A1		11-06-2002 01-10-2003 10-04-2003 11-06-2002 11-02-2004 25-02-2004 06-06-2002 06-06-2002 27-03-2003
US 4128650	A	05-12-1978		FR 2351656 A1 AU 507900 B2 AU 2525077 A BE 854869 A1 CA 1073912 A1 CH 625225 A5 DE 2722773 A1 DK 217477 A FI 771613 A GB 1530438 A HU 173385 B JP 52142074 A NL 7705337 A NO 771771 A SE 7705853 A ZA 7702986 A		16-12-1977 28-02-1980 23-11-1978 21-11-1977 18-03-1980 15-09-1981 08-12-1977 22-11-1977 22-11-1977 01-11-1978 28-04-1979 26-11-1977 23-11-1977 22-11-1977 22-11-1977 26-04-1978
US 4461895	A	24-07-1984		DE 3118521 A1 EP 0064685 A1 ES 8401470 A1 ES 8401945 A1 ES 8406443 A1 JP 57192369 A		02-12-1982 17-11-1982 01-03-1984 01-04-1984 01-11-1984 26-11-1982

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.